

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-279967

(43)Date of publication of application : 25.10.1993

(51)Int. Cl. D06N 7/00
B32B 9/02
B32B 27/18
C14B 7/04

(21)Application number : 04-068562 (71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 26.03.1992 (72)Inventor : SAITOU MINA
YAMAGUCHI TETSUHIKO

(64) LEATHER-LIKE MOLDED ARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a leather-like molded article having improved scratch resistance and wear resistance, excellent appearance and handle without losing air passability, moisture permeability, etc., by forming a top layer of resin layer containing no collagen on a resin layer containing collagen powder.
CONSTITUTION: Collagen powder obtained by grinding insoluble collagen, tropocollagen or leather waste is added to woven or knitted fabric or nonwoven fabric comprising natural fiber or synthetic fiber or a material of a synthetic resin such as PVC or PP as a substrate or partially reacted with the synthetic resin to give a molded article. The molded article is coated with a solution of a synthetic resin such as polyurethane, PVC or polyacrylate containing no collagen selected depending upon the purpose of a leather-like molded article and an uppermost layer is formed to give a leather-like molded article similar to natural leather, having excellent durability, moist handle, not losing air passability, moisture permeability and water absorbability.

LEGAL STATUS [Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-279967

(43)公開日 平成5年(1993)10月28日

(51)Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 5 6 N	7/00	7141-4F		
B 3 2 B	9/02	7365-4F		
	27/18	Z 6122-4F		
C 1 4 B	7/04	7016-4F		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-68562

(22)出願日 平成4年(1992)3月28日

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 斎藤 美奈

神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電
工株式会社化学品研究所内

(72)発明者 山口 哲彦

神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電
工株式会社化学品研究所内

(74)代理人 弁理士 寺田 寛

(54)【発明の名称】 皮革様成形品

(57)【要約】

【目的】 耐スクラッチ性や耐摩耗性を改良し、通気性、透湿性、吸水性を失わず、外観、風合い、感触を改良した皮革様成形品を得る。

【構成】 コラーゲンを添加した成形品の上層に、コラーゲンを添加させない層を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 コラーゲンを合成樹脂素材に添加もしくは一部反応させた成形品上、または基材上にコラーゲンを分散させた合成樹脂層を設けた上に、最上層が積層されており、該最上層は、コラーゲンを添加もしくは一部反応させていない合成樹脂素材からなることを特徴とする皮革様成形品。

【請求項2】 成形品に使用されるコラーゲンが、不溶性コラーゲン、トロポコラーゲン、アテロコラーゲン、耐熱安定化処理を施したコラーゲン粉末、または皮革製品製造の際に生じる皮革くずを粉砕したコラーゲン粉末のいずれか、またはそれらの混合物からなる請求項1の皮革様成形品。

【請求項3】 最上層が30 μ m以下の厚みである請求項1の皮革様成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はコラーゲンをを用いた皮革様成形品に関する。さらに詳しくは耐スクラッチ性や耐摩耗性等の耐久性を改良し、通気性、透湿性、吸水性、染色性の効果が大きく、さらに外観、風合い、感触を改良した皮革様成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、塩化ビニル、人工皮革等のシート、不織布や、家具、自動車用ハンドル等の部品は通気性、透湿性、吸水性、吸放湿性に劣り、染色性、外観、風合いが悪く、また手触りもゴム感やビニール感が強い等の多くの欠点を有しており、近年の高級化志向に伴い、前記のような自動車部品や家具等において皮革状の外観としたものは、合成樹脂等の成形品、スチール、アルミ等の成形品に皮革を張着したものあるいは木材等の表面に皮革を張着したもので構成されたものが多かった。しかし、上記のように皮革を張着したものは皮革が高価であり、また張着の手間がかかるためコスト高となり、寒暖による皮革と下生地との伸縮率が異なるためズレて生地が露出したり、皮革が剥離して見苦しくなる等の問題点があった。

【0003】 これらの点を解決するために、特開昭61-163850に見られるように、不溶性コラーゲン、トロポコラーゲン、アテロコラーゲン、耐熱安定化処理を施したコラーゲン粉末、または皮革製品製造の際に生じる皮革くずを粉砕したコラーゲン粉末のいずれか、またはそれらの混合物等を各種の合成樹脂素材に混入することにより皮革様の塗膜の形成及びシート、フィルム等の製造をなすことが種々試みられてきた。

【0004】 しかしながら、かかる方法では、コラーゲンの添加により合成樹脂素材の特徴である耐久性を低下し、スクラッチが生じたり、耐摩耗性が低下する傾向があった。また、コラーゲンの添加により通気性、透湿性、吸水性、染色性、ゴム感やビニール感は改良される

が、コラーゲンの優れた吸放湿性と摩擦減少効果のため感触がドライになりすぎる傾向があった。

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、コラーゲンを合成樹脂素材に添加もしくは一部反応させた成形品上、または基材上にコラーゲンを分散させた合成樹脂層を設けた上に、最上層が積層されており、該最上層は、コラーゲンを添加もしくは一部反応させていない合成樹脂素材からなる皮革様成形品であることにより、かかる従来の耐久性を保持し、ドライすぎる感触を無くし、しっとりとしているがムレ感がない一見矛盾する感触特性を同時に合わせ持ち、しかも通気性、透湿性、吸水性、吸放湿性、染色性を備えている皮革様成形品を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために種々検討した結果、合成樹脂素材の耐久性を低下させず、コラーゲンの特性である通気性、透湿性、吸水性、吸放湿性、染色性を保持しながらドライ感を解消するという皮革様成形品の開発に成功し、本発明を完成するに至った。

【0006】 本発明の皮革様成形品の基材としては、天然繊維および合成繊維の織物、縹布あるいは不織布等、PVC、PP、ポリカーボネート、エチレン-プロピレン共重合体等のTPO、あるいはABS等の合成樹脂、鉄板あるいは亜鉛鋼板等の金属板があげられる。天然繊維とは、羊毛、綿、絹等であり、合成繊維とはポリアミド系繊維、ポリエステル系繊維、ポリアクリロニトリル系繊維、ポリ塩化ビニリデン系繊維、PVC系繊維、レーヨン等である。

【0007】 こうした基材にコラーゲンを添加もしくは一部反応させた合成樹脂素材を塗布するか、あるいは別途離型紙上でフィルムを作り貼り合わせる成形品を得る。あるいはコラーゲンを添加もしくは一部反応させていない合成樹脂素材を上記基材に塗布するか、あるいは別途離型紙上でフィルムを作り貼り合わせた成形品上に、表面処理剤としてコラーゲンを添加もしくは一部反応させた合成樹脂素材を塗布した成形品を得る。

【0008】 これらの成形品にコラーゲンを添加もしくは一部反応させない合成樹脂素材を例えばグラビア・コーター等により積層することにより、最上層はコラーゲンを添加もしくは結合させていない合成樹脂素材からなる皮革様成形品を得る。

【0009】 本発明のコラーゲンを添加もしくは一部反応させる合成樹脂素材としては、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等のTPO、ポリエチレン（低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体）のポリオレフィン、ポリウレタン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ABS樹脂、ACS樹脂、ポリ塩化ビニル（可塑剤を含有したも

のを含む)、ポリアミド、ポリカーボネート等の合成樹脂が用いられる。さらに、ウレタンゴム、エチレン-ブチレン-ジエンゴム等の各種ゴム等も用いられる。

【0010】樹脂には必要に応じて、可塑剤、安定剤、硬化剤、触媒、充填剤、着色剤、反応性モノマー、溶剤、分散剤、その他の各種添加剤を含有させて樹脂コンパウンドとして使用することもできる。また固体であっても液体であってもよい。

【0011】本発明品において、コラーゲンを合成樹脂素材と一部反応させるとは、2液型ポリウレタン樹脂のイソシアネート基とコラーゲンのアミノ基との反応や、2官能もしくは多官能性の反応基で樹脂とコラーゲンをグラフトさせること等を意味する。

【0012】樹脂にコラーゲンを配合して樹脂組成物とする際の配合比は、樹脂組成物を成形して得られる成形品の用途、形状、要求等により決定されるが、通常、組成物中に樹脂または樹脂コンパウンドが30～99重量%、好ましくは40～95重量%、コラーゲンが2～70重量%、好ましくは、5～60重量%含まれるように配合することが好ましい。コラーゲンの配合量が2重量%未満の場合皮革様の性質が得られず、70重量%以上の場合、樹脂に均一に分散できなくなるとともに強度、耐摩耗性等の物性低下が大きくなり好ましくない。

【0013】本発明に用いられる最上層は、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル、ポリアミド、ポリエステル、ポリアミノ酸系樹脂等、またはこれらの混合物、または反応物が用いられる。これらは、用途に応じて自由に選択でき、かつその混合割合も自由に変えることができる。例えば、家具用品のように柔軟な感触を要求する分野ではポリエステル系ウレタンあるいはポリアミド系ウレタン、ポリアミノ酸系樹脂等が好ましく、耐久性、耐候性を要求する分野ではポリカーボネート、ポリアクリル樹脂等が好ましい。また最上層は目的に応じて、顔料、染料、安定剤、帯電防止剤、平滑剤等を添加したものであってもよい。

【0014】本発明に用いられるコラーゲンは、不溶性コラーゲン、トロポコラーゲン、アテロコラーゲン、耐熱安定化処理を施したコラーゲン粉末、または皮革製品製造の際に生じる皮革くずを粉碎したコラーゲン粉末等で、より好ましくは、80ミクロンよりも細かいコラーゲン粉末が重量比でコラーゲン粉末全量の85%以上とされたコラーゲン粉末で、吸水度が100重量%以上であり見かけかさ密度が0.3g/cc以下で、かつ吸油度が0.8ml/g以上3.0ml/gであるコラーゲン粉末である。

【0015】尚、コラーゲン粉末の吸水度は、規格化された測定方法が現在の時点では定められていないので、次に記す方法により測定した。粉末試料1.0g(WA)を水に1時間以上浸漬して吸水した後、よく水をきり、更に吸い取り紙に挟んでプレス機により10kg/cm²以下で

加圧して、過剰付着水を除去し、秤量(WB)して、次式

により算出した

【0016】本発明において、最上層の厚みは30μm以下が好ましい。30μmを超えて最上層が積層された場合、最上層に用いられた合成樹脂素材の通気性、透湿性の物性に支配されてしまい、コラーゲン特有の通気性、透湿性、吸水性、吸放湿性の物性が阻害されてしまう。したがって、最上層は30μm以下が好ましく、さらに好ましくは15μm以下、より好ましくは10μm以下である。また最上層に用いられる合成樹脂素材の透湿性が小さい場合、塗布方法は表面を完全に被覆してしまいうナイフコーター等より、不完全に被覆するグラビアコーターやスプレーコーター等の方が好ましい。

【0017】

【作用】本発明は、コラーゲンを合成樹脂素材に添加もしくは一部反応させた成形品上、または基材上にコラーゲンを分散させた合成樹脂層を設けた上に、最上層が積層されており、該最上層は、コラーゲンを添加もしくは反応させていない合成樹脂素材からなることを特徴とする皮革様成形品であることにより、合成樹脂素材の耐スクラッチ性や耐摩耗性等の耐久性を保持しながら、ドライすぎる感触を解消し、しっとりとしているがムレ感がない一見矛盾する感触特性を同時に合わせ持ち、しかも通気性、透湿性、吸水性、吸放湿性、染色性を備えていることにより天然皮革に近い性質を従来の技術による成形品以上に有することを可能にする皮革様成形品を提供するものである。

【0018】その優れた感触から、本発明によって得られた皮革様成形品は、柔軟なフィルム、シート、椅子の肘かけ、家具、コンソールボックス、ハンドルグリップ等として広く用いることができる。以下に実施例および比較例をあげて、本発明をさらに詳しく説明するが、勿論これらに限定されるものではない。なお、実施例および比較例において「部」は、特に断わらない限り「重量%」を示す。

【0019】

【実施例】

実施例1

80ミクロンよりも細かいコラーゲン粉末が重量比でコラーゲン粉末全量の85%以上とされたコラーゲン粉末で、吸水度が175重量%であり見かけかさ密度が0.266g/cc、かつ吸油度が1.2ml/gであるコラーゲン粉末70部に対して、塩化ビニル樹脂（塩化化学製TK-1300）100部、ジオクチルフタレート90部からなる樹脂組成物をカレンダー法により0.5mmのシートとした。

【0020】このシートの上層に、最上層としてポリアミノ酸系樹脂溶液PLG-SP（協和醗酵工業製；固形分10%）を約10μmの厚みまで噴霧塗布した。

【0021】実施例2

実施例1のコラーゲン粉末8部に対してシンナー（メチルエチルケトン6部、シクロヘキサノン20部、トルエン15部を配合した）を60部添加し混練しコラーゲン分散物とした。ポリウレタン樹脂Baydeam OS（バイエル製：固形分15%）28部とポリウレタン樹脂Baydeam OSM（バイエル製：固形分15%）12部を上記コラーゲン分散物と混練し、120メッシュのグラビア・コーターによって塩化ビニルシート上に2回塗布し（塗布量 25g/m²）、さらにその上に最上層として、コラーゲン無添加の上記ポリウレタン樹脂を120メッシュのグラビア・コーターによって1回塗布した。最上層の厚みは5μmであった。

【0022】実施例3

実施例1のコラーゲン粉末1部に対して実施例2のシンナーを60部添加し混練しコラーゲン分散物とした。ポリウレタン樹脂Baydeam AL（バイエル製：固形分10%）40部を上記コラーゲン分散物と混練し、塩化ビニルシートに約45μmの厚みまで噴霧塗布し、さらに最上層として、コラーゲン無添加の上記ポリウレタンを約10μmの厚みまで噴霧塗布した。

【0023】実施例4

実施例1のコラーゲン粉末25部に対して実施例2のシンナーを60部添加し混練しコラーゲン分散物とした。ポリウレタン樹脂Baydeam AL40部を上記コラーゲン分散物と混練し、塩化ビニルシートに約45μmの厚みまで噴霧塗布し、さらに最上層として、コラーゲン無添加の上記ポリウレタン樹脂を約10μmの厚みまで噴霧塗布した。

【0024】実施例5

実施例1のコラーゲン粉末30部に対してアクリル系エマルジョン塗料（固形分38%）100部、カゼイン系ペースト助剤12部および合成カゼイン系助剤12部を混練し、水400部で希釈した。該コラーゲン粉末添加アクリル系エマルジョン塗料混合物をABS樹脂成形品に約45μmの厚みまで噴霧塗布し、さらに最上層として、コラーゲン無添加の上記アクリル系エマルジョン塗料混合物を約10μmの厚みまで噴霧塗布した。

【0025】実施例6

実施例1のコラーゲン粉末30部に対してアクリル系エマルジョン塗料（固形分38%）100部、カゼイン系ペースト助剤12部および合成カゼイン系助剤12部を混練し、水400部で希釈した。該コラーゲン粉末添加アクリル系エマルジョン塗料混合物をポリカーボネート成形品に約45μmの厚みまで噴霧塗布し、さらに最上層として、コラーゲン無添加の上記アクリル系エマルジョン塗料混合物を約10μmの厚みまで噴霧塗布した。

【0026】比較例1（実施例1との対比・最上層が無い場合）

実施例1のコラーゲン粉末8部、実施例1の塩化ビニル樹脂100部、ジオクチルフタレート90部からなる樹脂組成物をカレンダー法により0.5mmのシートを製造し、表面層の試験を実施して、表1に示す結果を得た。

【0027】比較例2（実施例2との対比・最上層が無い場合）

実施例1のコラーゲン粉末8部に対して実施例2のシンナーを60部添加し混練しコラーゲン分散物とした。ポリウレタン樹脂Baydeam OS28部とポリウレタン樹脂Baydeam OSM12部を上記コラーゲン分散物と混練し、120メッシュのグラビア・コーターによって塩化ビニルシート上に2回塗布した。

【0028】比較例3（実施例5との対比・最上層の膜厚が大きい場合）

実施例1のコラーゲン粉末30部に対してアクリル系エマルジョン塗料（固形分38%）100部、カゼイン系ペースト助剤12部および合成カゼイン系助剤12部を混練し、水400部で希釈した。該コラーゲン粉末添加アクリル系エマルジョン塗料混合物をABS樹脂成形品に約45μmの厚みまで噴霧塗布し、さらに最上層として、コラーゲン無添加の上記アクリル系エマルジョン塗料混合物を約40μmの厚みまで噴霧塗布した。

【0029】実施例1～6および比較例1～3で得た成形品の表面層の試験を実施して、表1に示す結果を得た。

【0030】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
耐摩耗性	○	◎	◎	○	◎	◎	△	△	◎
鉛筆引っかかり抵抗性	○	◎	◎	○	◎	◎	△	△	◎
艶消し性	◎	◎	○	◎	○	○	◎	◎	×
表面吸水量	2.8	3.1	2.1	3.9	3.0	2.7	3.6	3.9	1.0
さらり感	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	×
快適感	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	×
感触	優	優	良	良	優	優	不良	不良	不良

備考

1. 耐摩耗性

ガーゼ4枚・1kg荷重で2000回ラビングした。

◎) まったく変化なし

○) ほとんど変化なし

△) 変化あり

2. 鉛筆引っかかり抵抗性

JIS-K5400 6、14に準じた。

◎) 2H以上

○) H~2B

△) 3B以下

3. 艶消し性

JIS-Z8741に準じ、75度鏡面光沢度を測定した。

◎) 1.5以下

○) 8~1.6

△) 8.1以上

4. 表面吸水量

JIS-P8140に準じた。単位g/m²

■大きい方が良好である。良好な感触を得るために必要なレベルは2.5。

5. さらり感

手に触れた感触

◎) 程良いドライ感

△) ドライ過ぎる感触

×) べったり感

6. 快適感

ムシ感を与えるか否かを判断基準とする。

◎) 長時間、ムシ感がない

○) ムシ感がない

×) ムシ感がある

【0031】表1の結果から、本発明の皮革様成形品は、従来皮革様成形品と比較して、樹脂のいずれの使用によっても、耐久性、外観、感触に優れ、吸放湿性も、吸水性が実用に必要なレベルである2.50g/m²より高く、吸汗性が高いことが保たれ、さらにドライな感触が解消されたことが示されている。

【0032】

【発明の効果】本発明により、コラーゲンを合成樹脂素材に添加もしくは結合させた成形品、または基材上にコラーゲンを分散させた合成樹脂層を設けた上に、最上層が積層されており、該最上層は、コラーゲンを添加もしくは結合させていない合成樹脂素材からなることを特徴とする皮革様成形品によって、合成樹脂素材の耐久性を保持しながら、ドライな感触を解消し、しっとりとしているがムシ感がない一見矛盾する感触特性を同時に合わせ持ち、しかも通気性、透湿性、吸水性、吸放湿性、染色性を備えていることにより天然皮革に近い性質を従来の技術による成形品以上に有することを可能にする皮革様成形品を提供する。